

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 28 DEC. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

### DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr





26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

**cerfa**  
N° 11354\*03

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2

**BR1**

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 © W / 210502

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>24 DEC 2003</b> LIEU <b>69 INPI LYON</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0315385</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE <b>24 DEC. 2003</b> PAR L'INPI		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b> COATEX S.A.S. Eric HESSANT 35 rue Ampère Z.I. Lyon Nord 69730 GENAY FRANCE	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) BR0130			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b> Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/> Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/> Demande divisionnaire <input type="checkbox"/> Demande de brevet initiale N° _____ Date _____ ou demande de certificat d'utilité initiale N° _____ Date _____ Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale N° _____ Date _____		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> Utilisation de polymères hydrosolubles structurés obtenus par polymérisation radicalaire contrôlée comme dispersant et agent d'aide au broyage de matières minérales.			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)</b>		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		COATEX	
Prénoms			
Forme juridique		Société par Actions Simplifiée (S.A.S.)	
N° SIREN		9 7 1 5 0 9 0 7 0 0 0 4 3	
Code APE-NAF		2 4 1 G	
Domicile ou siège	Rue	35 rue Ampère	
	Code postal et ville	6 9 7 3 0 GENAY	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		française	
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES

Réservé à l'INPI

DATE 24 DEC 2003

LIEU 69 INPI LYON

N° D'ENREGISTREMENT

0315385

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DB 540 W / 210502

**G MANDATAIRE (s'il y a lieu)**

Nom

HESSANT

Prénom

Eric

Cabinet ou Société

COATEX S.A.S.

N° de pouvoir permanent et/ou  
de lien contractuel

PG n° 9563

Adresse

Rue

35 rue Ampère

Code postal et ville

69 713 10 GENAY

Pays

FRANCE

N° de téléphone (facultatif)

N° de télécopie (facultatif)

Adresse électronique (facultatif)

**Z INVENTEUR (S)**Les demandeurs et les inventeurs  
sont les mêmes personnes

Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques

☐ Oui☒ Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)**8 RAPPORT DE RECHERCHE**Établissement immédiat  
ou établissement différé

Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)

☒☐Paiement échelonné de la redevance  
(en deux versements)

Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt

☐ Oui☐ Non**9 RÉDUCTION DU TAUX  
DES REDEVANCES**

Uniquement pour les personnes physiques

☐ Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition)☐ Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG**10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES  
ET/OU D'ACIDES AMINÉS**☐ Cochez la case si la description contient une liste de séquences

Le support électronique de données est joint

☐La déclaration de conformité de la liste de  
séquences sur support papier avec le  
support électronique de données est jointe☐Si vous avez utilisé l'imprimé « Suite »,  
indiquez le nombre de pages jointes**11 SIGNATURE DU DEMANDEUR  
OU DU MANDATAIRE**

(Nom et qualité du signataire)

Pour COATEX S.A.S.

Eric HESSANT (Le Mandataire)

VISA DE LA PRÉFECTURE  
OU DE L'INPI

# UTILISATION DE POLYMERES HYDROSOLUBLES STRUCTURES OBTENUS PAR POLYMERISATION RADICALAIRE CONTROLEE COMME DISPERSANT ET AGENT D'AIDE AU BROYAGE DE MATIERES MINERALES

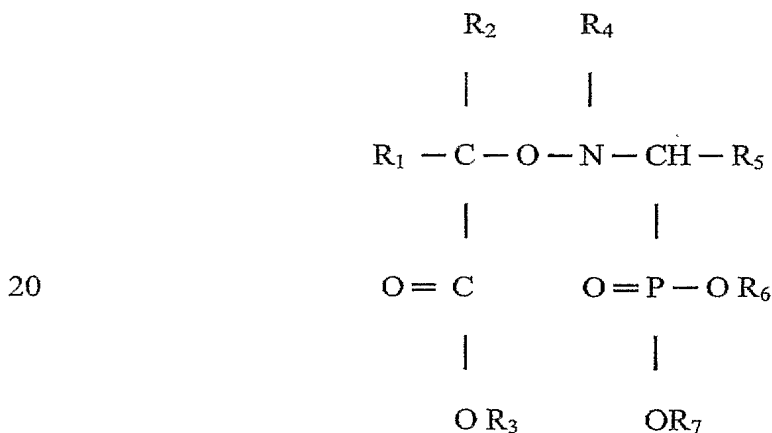
5

La présente invention concerne le secteur des dispersants et des agents d'aide au broyage pour matières minérales, en vue d'améliorer respectivement la stabilité des dispersions aqueuses de matières minérales, et de faciliter le broyage desdites matières minérales en suspension aqueuse.

10

L'invention concerne en premier lieu l'utilisation, comme agent dispersant et/ou d'aide au broyage de pigments et/ou de charges minérales en suspension aqueuse, d'un polymère hydrosoluble de structure contrôlée obtenu par un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée mettant en œuvre, en tant qu'amorceur de polymérisation, une

15 alcoxyamine particulière de formule générale (A):



dans laquelle :

- 25
- $R_1$  et  $R_2$  représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 5,
  - $R_3$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, un radical phényle, un cation tel que  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $H_4N^+$ ,  $Bu_3HN^+$  avec Bu = butyle,

- R<sub>4</sub> représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, et préférentiellement un radical tertibutyle,
- 5       - R<sub>5</sub> représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, et préférentiellement un radical tertibutyle,
- R<sub>6</sub> et R<sub>7</sub> représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, et préférentiellement un radical éthyle.

10       L'invention concerne aussi les procédés de dispersions aqueuses et de broyage en suspensions aqueuses de pigments et/ou de charges minérales, qui mettent en œuvre ce polymère hydrosoluble.

15       L'invention concerne également les dispersions et les suspensions aqueuses de pigments et/ou de charges minérales ainsi obtenues.

20       L'invention concerne aussi l'utilisation des suspensions aqueuses de pigments et/ou de charges minérales ainsi obtenues dans les secteurs du papier et en particulier dans le couchage du papier et la charge de masse du papier, ou encore dans les secteurs des peintures aqueuses, du plastique, du ciment, de la céramique, de la détergence, de la cosmétique, et des boues de forage.

25       L'invention concerne également les formulations papetières, les peintures aqueuses, les compositions plastiques, les ciments, les compositions céramiques, les compositions détergentes, les compositions cosmétiques et les boues de forage ainsi obtenues.

30       L'invention concerne aussi l'utilisation directe comme agent dispersant desdits polymères hydrosolubles dans des formulations papetières, les peintures aqueuses, les ciments, les compositions céramiques, les compositions détergentes, les compositions cosmétiques et les boues de forage.

Elle concerne enfin les formulations papetières, les peintures aqueuses, les ciments, les compositions céramiques, les compositions détergentes, les compositions cosmétiques et les boues de forage ainsi obtenues par utilisation directe, comme agent dispersant, desdits polymères hydrosolubles.

5

Depuis toujours, la fabrication, la manipulation, le transport ou l'utilisation de suspensions aqueuses de matières minérales sont des opérations où la stabilité et la viscosité de ces suspensions représentent un problème crucial pour l'homme du métier, afin d'éviter des phénomènes néfastes tels que la sédimentation, la prise en masse, l'incompatibilité pigmentaire ou encore des problèmes de pompabilité dûs à une viscosité trop élevée.

10

Par ailleurs, l'homme du métier est aussi souvent amené à réaliser une opération dite de broyage, qui consiste en une réduction de la taille des particules de pigments et/ou des charges minérales à travers un apport d'énergie, en vue d'adapter la granulométrie des particules à leur application finale.

15

Aussi, on a peu à peu développé des additifs dénommés « dispersants », et destinés à améliorer la stabilité desdites suspensions, et d'autre part des additifs appelés « agents d'aide au broyage », employés pour faciliter la réduction de taille des particules. Ces additifs sont généralement à base de polymères acryliques et méthacryliques, comme le démontrent l'ensemble des documents cités dans l'art antérieur relatif à cette demande.

20

De nombreux travaux de recherche appliquée ainsi que plusieurs brevets ont rapidement orienté l'homme du métier vers le choix de polymères « à structure contrôlée ». Nous allons détailler cette notion à travers quelques exemples et en donner une signification précise qui sera reprise dans toute la suite de cette demande.

25

Outre la connaissance spécifique constituée par la synthèse de polymères particuliers, l'homme du métier trouve dans le document US 5 424 364 l'enseignement général suivant : les « polymères de structure contrôlée » sont des dispersants efficaces pour

30

les charges minérales. A la lecture de ce document, il faut interpréter cette expression comme des polymères de structure bloc AB, au détriment de polymères à architecture statistique.

5 On retrouve cette notion dans le document US 5 231 131 qui apprend à l'homme du métier que plus ces polymères structurés sont purs, plus ils sont efficaces en tant qu'agent dispersant : la structure privilégiée est ici celle de polymères blocs, ou peignes, au détriment d'une architecture aléatoire.

10 De même, au niveau des procédés de broyage, il apparaît dans le document « Wetting and dispersing agents » (Chimia, 56, 2002, 170-176) que des copolymères à structure bloc peuvent se comporter comme des agents d'aide au broyage très efficaces pour des pigments inorganiques utilisés dans les peintures et les plastiques.

15 En accord avec ces documents, on désignera donc par « un procédé d'obtention de polymère à structure ou à architecture contrôlée », un procédé qui permet à l'homme du métier d'obtenir une structure particulière pour le polymère qu'il souhaite réaliser (telle que bloc, peigne, alternée, aléatoire,...).

20 A titre d'exemple, l'homme du métier connaît ainsi les documents WO 01/44388 et WO 01/44376 qui décrivent une dispersion minérale contenant de l'eau, un pigment, et un dispersant obtenu par un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée. Le dispersant est un polymère présentant la structure d'un peigne avec un squelette hydrophobe et des groupements pendants hydrophiles. Les 2 documents diffèrent dans le choix de l'initiateur de polymérisation : un composé contenant un groupement halogéné (WO 01/44388) ou un composé choisi parmi les polyéthers, les polyesters, ou les polyuréthanes (WO 01/44376).

25 Quant au document US 4 656 226, il concerne un dispersant pour pigments obtenu par la technique GTP (Group Transfer Polymerization), disposant d'une structure bloc de type AB, où A est un segment constitué d'unités monomériques méthacryliques polymérisées et B est un segment constitué d'unités monomériques méthacryliques ou acryliques polymérisées.

30 A ce stade de la recherche, l'objectif de l'homme du métier est donc l'obtention de tels polymères à architecture contrôlée.



Poursuivant ses recherches dans ce sens, l'homme du métier prend alors connaissance des documents présentant la synthèse de polymères à structure contrôlée, obtenus par le procédé ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization). Cette technique a été largement décrite dans le document (Controlled Radical Polymerization, K.Matyjaszewski, Am.Chem.Soc., 1998, Chap16, pp258)

Ainsi, le document FR 2 797 633 décrit un procédé de polymérisation par ATRP de monomères acryliques et méthacryliques.

De même, « First example of the ATRP of an acidic monomer : direct synthesis of methacrylic acid copolymers in aqueous media » (Chem. Commun., 1999, 1285-1286) décrit l'utilisation de ce procédé de polymérisation appliqué à la synthèse de copolymères bloc poly(oxyde d'éthylène-méthacrylate de sodium).

Enfin, le document WO 00/40630 décrit une composition contenant un pigment organique ou inorganique et un dispersant sous la forme d'un copolymère bloc obtenu par ladite technique.

15

Néanmoins, l'ensemble de ces documents fait apparaître de nouveaux problèmes à l'homme du métier. D'une part, le procédé ATRP met en œuvre des catalyseurs à base de sels de cuivre qui engendrent des pollutions non souhaitables ; on va également retrouver le cuivre dans les produits synthétisés, ce que ne souhaite pas nécessairement l'homme du métier. D'autre part, le procédé ATRP met également en jeu des amines souvent indésirables dans le produit final.

20

Au regard de ce grave inconvénient, l'homme du métier se tourne alors vers un autre procédé de polymérisation permettant d'obtenir des structures contrôlées : la technique RAFT (Reversible Addition Fragmentation chain Transfer). Celle-ci a été largement décrite dans le document (Controlled/Living Radical Polymerization-Progress in ATRP, NMP, and RAFT, K.Matyjaszewski, Am.Chem.Soc., 2000, Chap20, pp278)

25

L'homme du métier connaît dans ce domaine le document WO 98/01478 qui décrit la synthèse de polymères de type bloc, greffé ou en étoile, mettant en œuvre un agent de transfert du type  $R-C(=S)-S-R'$ .

30

Parallèlement, il connaît le document FR 2 821 620 qui propose un procédé de polymérisation de type RAFT de l'acide acrylique, mettant en oeuvre un agent de transfert du type  $R-X-C(=S)-S-R'$ . Le polymère obtenu peut alors être utilisé comme agent dispersant ou d'aide au broyage dans les suspensions de matières minérales.

5

Mais un nouveau problème, inhérent à cette technique de polymérisation, apparaît alors : c'est l'utilisation d'agents de transfert soufrés. Outre l'inconvénient d'être dangereux pour l'environnement, ces agents de transfert confèrent aux polymères obtenus une odeur très désagréable, et introduisent dans le produit final des molécules organo-soufrées qui ne sont pas forcément souhaitées.

10

Pour contourner ce nouvel inconvénient, l'homme du métier se tourne enfin vers les récentes techniques de polymérisation radicalaire contrôlée, qui mettent en oeuvre des nitroxydes ou des alcoxyamines comme initiateurs de polymérisation.

15

Ainsi, le document WO 00/71501 lui enseigne-t-il que des polyalcoxyamines particulières peuvent être utilisées pour synthétiser notamment des copolymères triblocs, chaque bloc étant issu de monomères aussi différents que les acrylates d'alkyle et les dérivés styréniques, avec un excellent contrôle de la polymérisation et de l'indice de polydispersité. Ce document ne révèle cependant aucune utilisation particulière desdits polymères.

20

Enfin, le document WO 01/02345 enseigne à l'homme du métier, que des polyalcoxyamines permettent d'obtenir des polymères à structure contrôlée, telles que bloc, peigne, greffée, ou encore aléatoire. Ces polymères trouvent de nombreuses applications comme agents modificateurs de rhéologie ou dispersants de charges minérales en phase aqueuse. Cependant, cette demande de brevet révèle un inconvénient de taille au niveau de la fabrication industrielle de polymères. S'il est indiqué dans le texte que la scission de la liaison O-C de l'alcoxyamine sélectionnée s'opère entre 50 et 160 °C (page 35), il apparaît clairement dans les exemples qu'il faut travailler à des températures largement supérieures à 100 °C afin d'être efficace.

25

30

Comme le démontrent les exemples C1 à C9 (pages 57 à 59) sur la polymérisation de l'acrylate de butyle, la réaction doit être effectuée à 145 °C pendant 3 heures. Or, si on désire travailler en phase aqueuse, ce qui est le souhait de l'homme du métier eu égard  
5 au respect de l'environnement, de telles températures rendent impossible le procédé de polymérisation à pression atmosphérique. Par ailleurs, le fait de devoir travailler à des températures aussi élevées constitue un inconvénient rédhibitoire pour la synthèse de dispersants et d'agents d'aide au broyage à partir de composés acryliques ; en effet, à de telles températures, on se situe à proximité, voire au-delà des températures  
10 d'ébullition des monomères utilisés, ces températures d'ébullition étant respectivement égales à 145 °C, 141 °C, 161 °C pour l'acrylate de butyle, l'acide acrylique et l'acide méthacrylique.

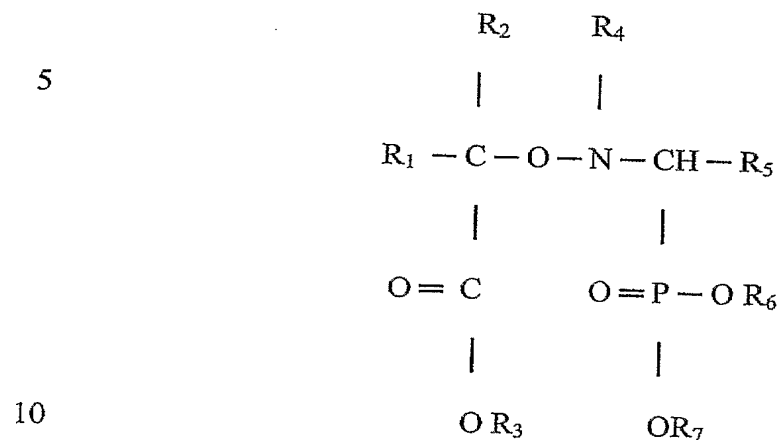
De plus, à de telles températures, des phénomènes d'initiation thermique apparaissent  
15 générant alors des chaînes non contrôlées et dégradant d'autant l'architecture contrôlée.

Poursuivant ses recherches, la Demanderesse a trouvé de manière surprenante la solution au problème de l'obtention de suspensions aqueuses de matières minérales  
20 stables mettant en œuvre des polymères à structure contrôlée ne présentant ni les problèmes de pollution des polymères produits par la mise en œuvre de composés à base de cuivre ni les problèmes d'odeur des polymères obtenus par l'usage de composés à base de soufre, ni les problèmes de pollution que peut représenter l'incorporation de molécules organo-soufrées.

25

Ainsi la Demanderesse a trouvé de manière surprenante que des polymères hydrosolubles à structure contrôlée obtenus par un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée à basse température, c'est-à-dire à température inférieure à la température d'ébullition des monomères mis en œuvre ainsi que de l'eau, permet  
30 d'obtenir des polymères utilisés de manière très efficace comme dispersant et/ou agent d'aide au broyage de pigments et/ou charges minérales en suspension aqueuse.

Ce procédé de polymérisation met en œuvre, en tant qu'amorceur de polymérisation, une alcoxyamine particulière de formule générale (A):



dans laquelle :

- R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 5,
- R<sub>3</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, un radical phényle, un cation tel que Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, H<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, Bu<sub>3</sub>HN<sup>+</sup> avec Bu = butyle,
- R<sub>4</sub> représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, et préférentiellement un radical tertibutyle,
- R<sub>5</sub> représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, et préférentiellement un radical tertibutyle,
- R<sub>6</sub> et R<sub>7</sub> représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, et préférentiellement un radical éthyle.

Les polymères alors obtenus par le procédé présentent l'avantage de ne pas contenir de composés à base de sels de cuivre contrairement aux polymères obtenus par ATRP et

de composés soufrés à l'opposé des produits obtenus via la technique RAFT, tout en disposant d'une architecture contrôlable à travers leur procédé de polymérisation.

5 Les produits finis obtenus sont également des polymères utilisables dès la fin de la réaction de polymérisation résultant directement de cette polymérisation sans avoir besoin de mettre en œuvre des réactions de post-traitement après polymérisation comme la filtration, la précipitation ou autres, réactions qui changent la conformation du polymère résultant.

10 L'objet de l'invention est donc l'utilisation, comme agent dispersant et/ou d'aide au broyage de pigments et/ou de charges minérales en suspension aqueuse, d'un polymère hydrosoluble de structure contrôlée obtenu par un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée mettant en œuvre, en tant qu'amorceur de polymérisation, une alcoxyamine particulière de formule générale (A).

15

Un autre objet de l'invention réside dans les dispersions et les suspensions aqueuses de pigments et/ou de charges minérales ainsi obtenues.

20

Un autre objet de l'invention est l'utilisation des dispersions et des suspensions aqueuses de pigments et/ou de charges minérales ainsi obtenues dans les secteurs du papier tels que notamment le couchage mettant en œuvre une formulation de sauces de couchage et la charge de masse dans la fabrication de feuilles de papier, des peintures aqueuses, du plastique, du ciment, de la céramique, de la détergence, de la cosmétique et des boues de forage.

25

Un autre objet de l'invention est les formulations papetières, les peintures aqueuses, les compositions plastiques, les ciments, les compositions céramiques, les compositions détergentes, les compositions cosmétiques et les boues de forage ainsi  
30 obtenues.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation directe desdits homopolymères et/ou copolymères hydrosolubles dans des formulations papetières, des peintures aqueuses, des ciments, des compositions céramiques, des compositions détergentes, des compositions cosmétiques, et des boues de forage, comme agent dispersant.

5

Enfin, un dernier objet de l'invention réside dans les formulations papetières, les peintures aqueuses, les ciments, les compositions céramiques, les compositions détergentes, les compositions cosmétiques, et les boues de forage, obtenues par l'utilisation directe desdits polymères comme agent dispersant.

10

L'utilisation selon l'invention desdits polymères hydrosolubles permet donc d'obtenir des dispersions aqueuses stables de pigments et/ou charges minérales et des suspensions aqueuses finement broyées de pigments et/ou charges minérales.

15 Ces dispersions et suspensions aqueuses de pigments et/ou charges minérales permettent d'obtenir des formulations papetières, des peintures aqueuses, des compositions plastiques, des ciments, des compositions céramiques, des compositions détergentes, des compositions cosmétiques et des boues de forage dont on peut réguler la viscosité selon l'application finale envisagée.

20

Enfin, l'utilisation directe desdits polymères hydrosolubles permet d'obtenir des formulations papetières, des peintures aqueuses, des ciments, des compositions céramiques, des compositions détergentes, des compositions cosmétiques et des boues de forage dont on peut également réguler la viscosité selon l'application finale

25

envisagée.

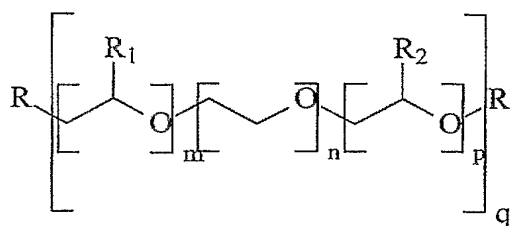
Ces buts sont atteints grâce à l'utilisation, selon l'invention d'un polymère hydrosoluble, qui se caractérise en ce que ledit polymère a une structure contrôlée et est obtenu par un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée mettant en œuvre en  
30 tant qu'amorceur de polymérisation, une alcoxyamine particulière de formule générale  
(A)

L'utilisation d'un polymère hydrosoluble selon l'invention se caractérise également en ce que le polymère est obtenu par un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée, mettant en jeu l'alcoxyamine particulière précédemment décrite, de monomères choisis parmi :

5

- a) au moins un monomère ionique qui est soit
- i) anionique et à fonction carboxylique ou dicarboxylique ou phosphorique ou phosphonique ou sulfonique ou leur mélange, soit
  - ii) cationique, soit
  - 10    iii) le mélange de i) et ii)

- b) et éventuellement au moins un monomère non ionique, le monomère non ionique étant constitué d'au moins un monomère de formule (I) :



(I)

dans laquelle :

20

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , et préférentiellement tel que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ,
- 25    - R<sub>1</sub> représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R<sub>2</sub> représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,

25

- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
  - R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),
  - c) et éventuellement au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide et leurs mélanges, ou bien encore au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés, ou encore au moins un monomère organofluoré ou organosililé, ou leurs mélanges,
  - d) et éventuellement au moins un monomère possédant au moins deux insaturations éthyléniques appelé dans la suite de la demande monomère réticulant, ou du mélange de plusieurs de ces monomères.
- De manière particulière, l'utilisation d'un polymère hydrosoluble selon l'invention se caractérise également en ce que le polymère hydrosoluble est obtenu par la polymérisation radicalaire contrôlée de monomères choisis parmi :
- a) au moins un monomère ionique qui est soit
    - i) anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique à l'état acide ou salifié choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou

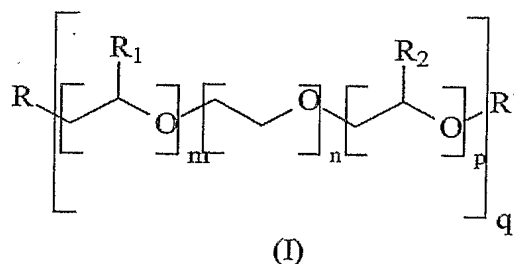


méthacrylique ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en  $C_1$  à  $C_4$  des acides maléique ou itaconique, ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique à l'état acide ou salifié tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique à l'état acide ou salifié tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique à l'état acide ou salifié tels que l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique à l'état acide ou salifié tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges, soit

ii) cationique choisi parmi le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou parmi les ammonium quaternaires tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou leurs mélanges, soit

iii) le mélange des monomères anioniques et cationiques précités

b) et éventuellement au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) :



dans laquelle :

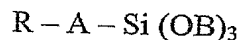
- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
  - n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
  - q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , et préférentiellement tel que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ,
  - $R_1$  représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
  - $R_2$  représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
  - R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
  - $R'$  représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),
- c) et éventuellement au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide et leurs mélanges, ou bien encore au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés, ou



- A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

avec formule (IIb)

5



dans laquelle :

- 10 - R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-  
15 isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- 20 - B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

- 25 d) et éventuellement au moins un monomère réticulant choisi d'une manière non limitative dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose ou autres, ou choisi  
30 parmi les molécules de formule (III) :



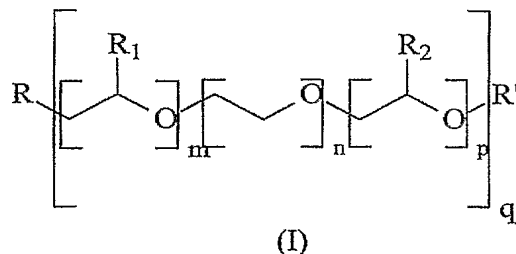
Plus particulièrement l'utilisation d'un polymère hydrosoluble selon l'invention est caractérisée en ce que ledit polymère précité est constitué, exprimé en poids :

- 5 a) de 2 % à 100 % et encore plus particulièrement de 5 % à 100 % d'au moins un monomère ionique qui est soit
- 10 i) un monomère anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique à l'état acide ou salifié choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> des acides maléique ou itaconique, ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique à l'état acide ou salifié tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou choisi parmi les monomères à insaturation
- 15 éthylénique et à fonction sulfonique à l'état acide ou salifié tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique à l'état acide ou salifié tels que l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique à l'état acide ou salifié tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges, soit
- 20 ii) un monomère cationique choisi parmi le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou parmi les ammonium quaternaires tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl
- 25
- 30

ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou leurs mélanges, soit

iii) un mélange des monomères anioniques et cationiques précités,

- 5 b) de 0 à 98 % et encore plus particulièrement de 0 % à 96 % d'au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) :



dans laquelle :

- 10 - m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , et préférentiellement tel que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ,
- 15 - R<sub>1</sub> représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R<sub>2</sub> représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique,
- 20 - crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- 25 - R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

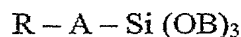




éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

- R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub>, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- 5        - R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> et R<sub>9</sub>, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- R<sub>12</sub> représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
- A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent  
10        alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

avec formule (IIb)



dans laquelle :

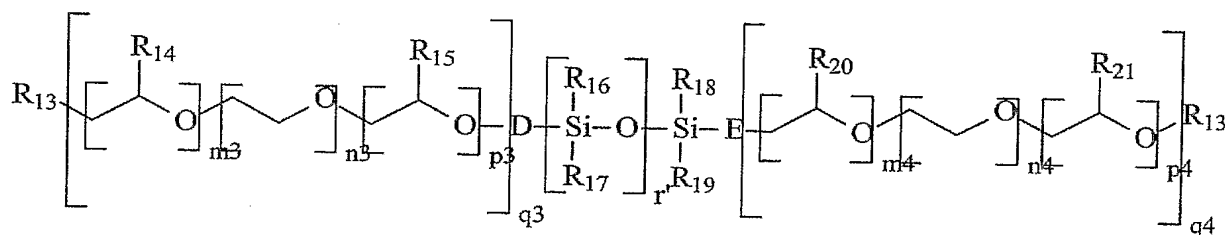
15

- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels  
20        que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un  
25        radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

- d) de 0 à 3 % d'au moins un monomère réticulant choisi d'une manière non  
30        limitative dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le

triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose ou autres, ou choisi parmi les molécules de

5 formule (III) :



(III)

dans laquelle :

- 10 - m3, p3, m4 et p4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n3 et n4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q3 et q4 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que 0 ≤ (m3+n3+p3)q3 ≤ 150 et 0 ≤ (m4+n4+p4)q4 ≤ 150,
- 15 - r' représente un nombre tel que 1 ≤ r' ≤ 200,
- R13 représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- 20 - R14, R15, R20 et R21, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- 25

- $R_{16}$ ,  $R_{17}$ ,  $R_{18}$  et  $R_{19}$ , représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent  
5 alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,  
ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

Enfin, l'utilisation d'un polymère hydrosoluble selon l'invention est caractérisée en ce que ledit polymère est un copolymère hydrosoluble et a une structure de type aléatoire, bloc, peigne, greffée, ou alternée.

10

En fonction de son utilisation, l'homme du métier saura adapter le poids moléculaire du polymère mis en œuvre selon l'invention.

Ce poids moléculaire est déterminé selon la méthode GPC(Gel Permeability  
15 Chromatography) mettant en œuvre un appareil de chromatographie liquide de marque Waters™ doté de deux détecteurs dont l'un combinant la diffusion dynamique de la lumière à la viscosimétrie mesurée par un viscosimètre Viscotek™ et l'autre étant un  
détecteur de concentration réfractométrique de marque Waters™.

Cet appareillage de chromatographie liquide est doté de colonnes d'exclusion stérique  
20 convenablement choisies par l'homme du métier afin de séparer les différents poids moléculaires des polymères étudiés.

La phase liquide d'élution est une phase aqueuse.

25 Un autre objet de l'invention réside dans les agents dispersants et/ou agents d'aide au broyage de matières minérales en suspension aqueuse.

Ainsi l'agent dispersant de matières minérales en suspension aqueuse selon l'invention se caractérise en ce que le polymère est un polymère hydrosoluble possédant une  
30 structure contrôlée et obtenu par un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée

mettant en œuvre, en tant qu'amorceur de polymérisation, une alcoxyamine de formule générale (A) précédemment définie.

5 Il se caractérise de manière préférée en ce que le polymère hydrosoluble est obtenu par la polymérisation radicalaire contrôlée de monomères choisis parmi les monomères précédemment cités.

Une autre manière particulière consiste en ce que l'agent dispersant selon l'invention se caractérise en ce qu'il est un copolymère hydrosoluble et en ce qu'il a une structure de type aléatoire, bloc, peigne, greffée ou alternée.

10

De même, l'agent d'aide au broyage de matières minérales selon l'invention se caractérise en ce que le polymère est un polymère hydrosoluble possédant une structure contrôlée et obtenu par un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée mettant en œuvre, en tant qu'amorceur de polymérisation, une alcoxyamine de formule  
15 générale (A) précédemment définie.

Il se caractérise de manière préférée en ce que le polymère hydrosoluble est obtenu par la polymérisation radicalaire contrôlée de monomères choisis parmi les monomères précédemment cités.

20

Une autre manière particulière consiste en ce que l'agent dispersant selon l'invention se caractérise en ce qu'il est un copolymère hydrosoluble et en ce qu'il a une structure de type aléatoire, bloc, peigne, greffée ou alternée.

25 Un autre objet de l'invention réside dans le procédé de dispersion et le procédé de broyage de matières minérales en suspension aqueuse.

Le procédé de dispersion de matières minérales selon l'invention se caractérise en ce que l'on utilise le polymère hydrosoluble selon l'invention et de manière particulière  
30 en ce que l'on utilise de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit polymère par rapport au poids

sec de pigment et/ou charge minérale, et très préférentiellement entre 0,1 % et 3 % dudit polymère par rapport au poids sec de pigment et/ou charge minérale.

- Le procédé de broyage de matières minérales selon l'invention se caractérise en ce que
- 5 l'on utilise le polymère hydrosoluble selon l'invention et de manière particulière en ce que l'on utilise de 0,05 % à 5 % en poids sec dudit polymère par rapport au poids sec de pigment et/ou charge minérale, et très préférentiellement entre 0,1 % et 3 % dudit polymère par rapport au poids sec de pigment et/ou charge minérale.
- 10 Enfin, un autre objet de l'invention réside dans les dispersions et les suspensions aqueuses de pigments et/ou de charges minérales obtenues grâce à l'utilisation selon l'invention du polymère hydrosoluble précité.

- Ces dispersions aqueuses de matières minérales sont caractérisées en ce qu'elles
- 15 contiennent un pigment et/ou une charge minérale choisi parmi le carbonate de calcium naturel ou synthétique, les dolomies, le kaolin, le talc, le ciment, le gypse, la chaux, la magnésie, l'oxyde de titane, le blanc satin, le trioxyde d'aluminium ou encore le trihydroxyde d'aluminium, les silices, le mica et le mélange de ces charges
- entre elles, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou encore les mélanges de carbonate de calcium avec le trihydroxyde
- 20 d'aluminium ou le trioxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane, ou leurs mélanges.

- 25 Ces suspensions aqueuses de matières minérales sont caractérisées en ce qu'elles contiennent un pigment et/ou une charge minérale choisi parmi le carbonate de calcium naturel ou synthétique, les dolomies, le kaolin, le talc, le gypse, la chaux, la magnésie, l'oxyde de titane, le blanc satin, le trioxyde d'aluminium ou encore le trihydroxyde d'aluminium, les silices, le mica et le mélange de ces charges entre elles,
- 30 comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou

encore les mélanges de carbonate de calcium avec le trihydroxyde d'aluminium ou le trioxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane, ou leurs mélanges.

5

Les dispersions aqueuses selon l'invention sont caractérisées en ce qu'elles contiennent de manière particulière du carbonate de calcium naturel ou synthétique ou du ciment et plus particulièrement un carbonate de calcium naturel choisi parmi le marbre, la calcite, la craie ou leurs mélanges.

10

Les suspensions aqueuses selon l'invention sont caractérisées en ce qu'elles contiennent de manière particulière du carbonate de calcium naturel ou synthétique, et plus particulièrement un carbonate de calcium naturel choisi parmi le marbre, la calcite, la craie ou leurs mélanges.

15

Enfin les suspensions et dispersions aqueuses précitées sont caractérisées en ce qu'elles contiennent de 0,05 à 5 % en poids sec du polymère hydrosoluble utilisé selon l'invention par rapport au poids sec des pigments et/ou des charges minérales, et en ce qu'elles contiennent plus particulièrement de 0,1 à 3 % en poids sec du polymère hydrosoluble utilisé selon l'invention par rapport au poids sec des pigments et/ou des charges minérales.

20

Un autre objet de l'invention est l'utilisation des dispersions et des suspensions aqueuses de pigments et/ou de charges minérales ainsi obtenues dans les secteurs du papier tels que notamment le couchage du papier mettant en œuvre une formulation de sauces de couchage et la charge de masse du papier dans la fabrication de feuilles de papier, des peintures aqueuses, du plastique, du ciment, de la céramique, de la détergence et des boues de forage.

25

Un objet supplémentaire de l'invention est un procédé de dispersion de matières minérales dans une formulation papetière, dans une peinture aqueuse, dans un ciment,

30

dans une composition céramique, dans une composition détergente, dans une boue de forage. Ce procédé est alors caractérisé en ce qu'on utilise directement comme agent dispersant le polymère hydrosoluble selon l'invention.

- 5 Un autre objet de l'invention réside dans les formulations papetières, les peintures aqueuses, les compositions plastiques, les ciments, les compositions céramiques, les compositions détergentes, les compositions cosmétiques et les boues de forage obtenues à partir desdites dispersions et suspensions aqueuses de pigments et/ou de charges minérales précitées.

10

Un autre objet de l'invention est l'utilisation directe du polymère selon l'invention comme agent dispersant dans les formulations papetières, les peintures aqueuses, les ciments, les compositions céramiques, les compositions détergentes, les compositions cosmétiques et les boues de forage.

15

Un dernier objet de l'invention réside dans les formulations papetières, les peintures aqueuses, les ciments, les compositions céramiques, les compositions détergentes, les compositions cosmétiques et les boues de forage ainsi obtenues.

20

Quel que soit leur mode d'obtention (en utilisant les dispersions et/ou les suspensions aqueuses de matières minérales réalisées avec ledit polymère et/ou ledit copolymère, ou par introduction directe dudit polymère et/ou dudit copolymère dans les formulations concernées) les formulations papetières, les peintures aqueuses, les compositions plastiques, les ciments, les compositions céramiques, les compositions détergentes, les compositions cosmétiques et les boues de forage, sont caractérisées en

25

ce qu'elles contiennent de 0,01 % à 5 % en poids sec dudit polymère hydrosoluble.

La portée et l'intérêt de l'invention seront mieux perçus grâce aux exemples suivants qui ne sauraient être limitatifs.

30

EXEMPLE 1

Cet exemple illustre l'obtention de polymères hydrosolubles mis en œuvre selon l'invention.

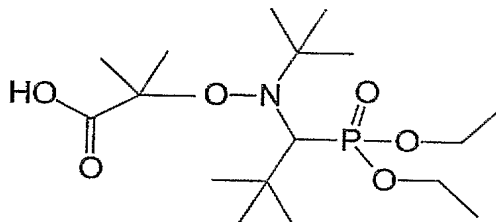
5

Essai n°1

Dans un réacteur en verre de 1 litre muni d'une agitation mécanique et d'un système de chauffage de type bain d'huile, on introduit :

- 10
- 10,56 g d'acide méthacrylique
  - 200 g d'eau
  - 490 g d'une solution aqueuse à 50 % de concentration massique de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de masse moléculaire 5000.

- 15
- Le milieu est chauffé jusqu'à 55°C et on introduit en une fois une solution constituée de 25 g d'éthanol et de 2,92 g de l'alcoxyamine suivante :



20

On cuit alors 2 heures sous agitation à 60°C puis l'éthanol est distillé.

Le milieu est neutralisé jusqu'à pH 7 avec une solution de soude à 50 %.

- 25
- On obtient une solution aqueuse limpide à 37 % de matière sèche d'un polymère composé en poids de :

- 4,13 % d'acide méthacrylique,
- 95,87 % de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de masse moléculaire 5000



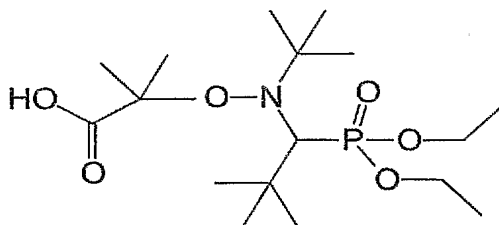
dont l'analyse GPC précédemment décrite nous indique une masse moléculaire moyenne en poids Mw de 169000.

## 5 Essai n°2

Dans un réacteur en verre de 1 litre muni d'une agitation mécanique et d'un système de chauffage de type bain d'huile, on introduit :

- 10,56 g d'acide méthacrylique,
- 10 - 200 g d'eau,
- 490 g d'une solution aqueuse à 50 % de concentration massique de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de masse moléculaire 5000.

- Le milieu est chauffé jusqu'à 65°C et on introduit en une fois une solution constituée
- 15 de 25 g d'éthanol et de 2,92 g de l'alcoxyamine suivante :



- On cuit alors 2 heures sous agitation à 70°C puis l'éthanol est distillé.
- 20 Le milieu est neutralisé jusqu'à pH 7 avec une solution de soude à 50 %.

On obtient une solution aqueuse limpide à 36 % de matière sèche d'un polymère composé en poids de :

- 25 - 4,13 % d'acide méthacrylique,
- 95,87 % de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de masse moléculaire 5000

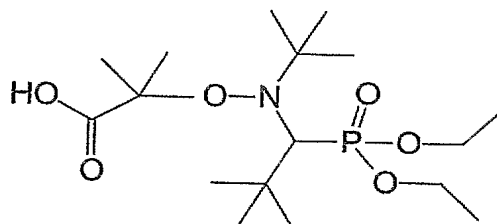
- dont l'analyse GPC précédemment décrite nous indique une masse moléculaire
- 30 moyenne en poids Mw de 103000.

Essai n°3

Dans un réacteur en verre de 1 litre muni d'une agitation mécanique et d'un système de chauffage de type bain d'huile, on introduit :

- 16,9 g d'acide méthacrylique
- 5 - 200 g d'eau
- 490 g d'une solution aqueuse à 50 % de concentration massique de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de masse moléculaire 2000.

- 10 Le milieu est chauffé jusqu'à 65°C et on introduit en une fois une solution constituée de 25 g d'éthanol et de 2,92 g de l'alcoxyamine suivante :



- 15 On cuit alors 2 heures sous agitation à 70°C puis l'éthanol est distillé.  
Le milieu est neutralisé jusqu'à pH 7 avec une solution de soude à 50 %.

On obtient une solution aqueuse limpide à 39 % de matière sèche d'un polymère composé en poids de :

- 20 - 6,45 % d'acide méthacrylique,  
- 93,55 % de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de masse moléculaire 2000,

- 25 dont l'analyse GPC précédemment décrite nous indique une masse moléculaire moyenne en poids Mw de 85000.

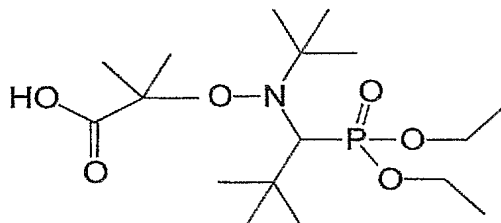
Essai n°4

Dans un réacteur en verre de 1 litre muni d'une agitation mécanique et d'un système de chauffage de type bain d'huile, on introduit :

- 10,56 g d'acide méthacrylique,
- 200 g d'eau,
- 490 g d'une solution aqueuse à 50 % de concentration massique de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de masse moléculaire 1100.

5

Le milieu est chauffé jusqu'à 65°C et on introduit en une fois une solution constituée de 25 g d'éthanol et de 2,92 g de l'alcoxyamine suivante :



10

On cuit alors 2 heures sous agitation à 70°C puis l'éthanol est distillé.

Le milieu est neutralisé jusqu'à pH 7 avec une solution de soude à 50 %

On obtient une solution aqueuse limpide à 40 % de matière sèche d'un polymère composé en poids de :

15

- 4,13 % d'acide méthacrylique,
- 95,87 % de méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol de masse moléculaire 1100

20

dont l'analyse GPC précédemment décrite nous indique une masse moléculaire moyenne en poids Mw de 129000.

#### EXEMPLE 2 :

25

Cet exemple illustre la mise en œuvre des polymères obtenus selon l'invention comme agent d'aide au broyage de matière minérale et plus particulièrement de carbonate de calcium. Cet exemple illustre également l'obtention de suspension aqueuse de carbonate de calcium selon l'invention.

30

Il est également à noter que ces suspensions de carbonate de calcium selon l'invention sont affinées, fortement concentrées en matière minérale et facilement manipulables par l'utilisateur final c'est-à-dire facilement utilisables aussi bien pour le couchage du papier que pour la charge de masse du papier.

5

Essai n° 5 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre 1,2 % en poids sec du polymère de l'essai n°1, par rapport au poids sec de carbonate de calcium.

10

Essai n° 6 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre 1,2 % en poids sec du polymère de l'essai n°2, par rapport au poids sec de carbonate de calcium.

15

Essai n° 7 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre 1,2 % en poids sec du polymère de l'essai n°3, par rapport au poids sec de carbonate de calcium.

20

Essai n° 8 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre 1,2 % en poids sec du polymère de l'essai n°4, par rapport au poids sec de carbonate de calcium.

25

Pour chaque essai, on a préparé une suspension aqueuse à partir de carbonate de calcium provenant du gisement d'Orgon (France), de diamètre moyen de l'ordre de 50 micromètres.

30

La suspension aqueuse a une concentration en matière sèche de 78 % en poids par rapport à la masse totale.

L'agent d'aide au broyage est introduit dans cette suspension selon les quantités indiquées, exprimées en pour cent en poids sec par rapport à la masse de carbonate de calcium sec à broyer.

- 5 La suspension circule dans un broyeur du type Dyno-Mill™ à cylindre fixe et impulseur tournant, dont le corps broyant est constitué par des billes de corindon de diamètre compris dans l'intervalle 0,6 millimètre à 1,0 millimètre.

10 Le volume total occupé par le corps broyant est de 1 150 centimètres cubes tandis que sa masse est de 2 900 g.

La chambre de broyage a un volume de 1 400 centimètres cubes.

15 La vitesse circonférentielle du broyeur est de 10 mètres par seconde.

La suspension de carbonate de calcium est recyclée à raison de 18 litres par heure.

La sortie du broyeur Dyno-Mill™ est munie d'un séparateur de mailles 200 microns permettant de séparer la suspension résultant du broyage et le corps broyant.

20 La température lors de chaque essai de broyage est maintenue à 60°C environ.

A la fin du broyage ( $T_0$ ), on récupère dans un flacon un échantillon de la suspension pigmentaire. La granulométrie de cette suspension (% des particules inférieures à 1 micromètre) est mesurée à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100 de la société Micromeritics.

30 La viscosité Brookfield™ de la suspension est mesurée à l'aide d'un viscosimètre Brookfield™ type RVT, à une température de 20°C et des vitesses de rotation de 10 tours par minute et 100 tours par minute avec le mobile adéquat.

Les résultats constituent les valeurs de viscosité à  $t = 0$ .

Après un temps de repos de 8 jours dans le flacon, le flacon est agité puis la viscosité de la suspension est mesurée par introduction dans le flacon du mobile adéquat du viscosimètre Brookfield™ type RVT, à une température de 20°C et des vitesses de rotation de 10 tours par minute et 100 tours par minute.

5

Ces mesures de viscosité constituent les résultats de viscosité APAG à  $t = 8$  j après agitation.

10 Tous ces résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 1 suivant, qui de plus indiquent la consommation en pourcentage en poids d'agent d'aide au broyage utilisé pour obtenir la granulométrie indiquée.

15

TABLEAU 1

Essais N°	Granulométrie	Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à $t=0$		Viscosités Brookfield™ (mPa.s) à $t=8$ j après agitation	
		$\mu_{10}$	$\mu_{100}$	$\mu_{10}$	$\mu_{100}$
5	58,8	3160	1220	5440	2180
6	57,2	2680	1025	4060	1000
7	56,8	3080	1020	2600	970
8	57,0	4480	1380	2940	1000

20

La lecture des résultats du tableau 1 montre qu'il est possible d'utiliser les polymères selon l'invention comme agent d'aide au broyage de matières minérales en suspension aqueuse, et en particulier de carbonate de calcium naturel, tout comme il est possible d'obtenir des suspensions aqueuses de carbonate de calcium naturel contenant le polymère selon l'invention.

25

EXEMPLE 3 :

Cet exemple concerne la mise en évidence de l'utilisation des polymères selon l'invention comme agent dispersant du ciment. Cet exemple illustre également l'obtention de suspension aqueuse de ciment selon l'invention.

5

Dans ce but pour chacun des essais de l'exemple, on verse dans un malaxeur à mortier (EN 196-1) en position marche, les différents constituants du mortier standard de volume réel constant égal à 1 m<sup>3</sup> pour 450 kg de ciment et de maniabilité constante égale à 2 secondes mesurée au maniabilimètre à mortier de chantier PERRIER défini par la norme NF P 18452.

10

Pour ce faire, on pèse dans le bol du malaxeur :

15

- 450 g de ciment CCB 42.5R HES de Gaurain conforme à la norme NF P 15-301 ;
- la quantité d'eau nécessaire ;
- et 0,5 % en poids sec, par rapport au poids de ciment, du dispersant à tester ;
- une quantité variable en grammes de sable normalisé de Leucate (EN 196-1). Cette quantité de sable étant ajoutée selon la norme EN 196-1 pendant 30 secondes et après 30 secondes d'agitation lente du mélange des constituants précédemment ajoutés.
- Après la fin d'ajout de ces différents constituants, le malaxeur est maintenu à grande vitesse pendant 30 secondes puis ce dernier est stoppé pendant 90 secondes afin de pouvoir racler les parois du malaxeur.

25

Une fois terminé le raclage du mortier adhérent sur les parois, le malaxage est repri pendant 1 minute à vitesse rapide.

30

Le respect de ces temps nous permet d'obtenir un cycle de malaxage qui dure 4 minutes et est conforme à la norme EN 196-1.

Essai n° 9 :

Cet essai illustre le témoin et met en œuvre une formulation de ciment sans ajout d'additif.

5

Essai n° 10 :

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre un naphthalène sulfonate vendu par la société SCHEPPENS.

10

Essai n° 11 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre le polymère de l'essai n°1.

15

Essai n° 12 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre le polymère de l'essai n°3.

20

Essai n° 13 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre le polymère de l'essai n°4.

25

Essai n° 14 :

Cet essai, qui illustre l'invention, met en œuvre le polymère de l'essai n°2.

30

Les quantités des constituants étant ajustées pour chacun des mortiers des différents essais afin de travailler à volume réel constant ( $1 \text{ m}^3$  pour 450 kg de ciment) et maniabilité constante (2 secondes), le polymère mis en œuvre est d'autant plus efficace que la réduction d'eau est importante et l'ajout de sable plus important.

Les résultats obtenus pour les différents essais sont rassemblés dans le tableau 2 suivant.



TABLEAU 2

	Témoin	Art Antérieur	Invention	Invention	Invention	Invention
Essai n°	9	10	11	12	13	14
Ciment (g)	450	450	450	450	450	450
Sable (g)	1596	1610	1635	1620	1625	1620
Eau (g)	248	225	210	200	200	200

La lecture du tableau permet de distinguer l'amélioration apportée par l'utilisation des  
5 copolymères selon l'invention comme agent dispersant du ciment.

#### EXEMPLE 4 :

10

Cet exemple concerne l'utilisation des polymères selon l'invention dans le domaine de la céramique.

15

Dans ce but, on évalue l'efficacité dispersante des polymères selon l'invention contenus dans les suspensions aqueuses d'argile selon l'invention mises en oeuvre dans le domaine de la céramique.

20

Pour ce faire et pour chacun des essais n° 16 à 19, on pèse, dans un bêcher en plastique de 500 millilitres muni d'une pale d'agitation de 60 mm de diamètre, 250 grammes d'eau brute et 0,65 grammes de dispersant à tester.

Après la mise en agitation du mélange contenu dans le bêcher on verse en pluie 217,3 g d'argile FUCHS-TON pour barbotine de façon à obtenir une concentration en

matière sèche égale à 46,5 % et une teneur en dispersant à tester égale à 0,3 % en poids sec par rapport au poids sec d'argile.

5 Après 20 minutes d'agitation à une vitesse de 750 tours par minute, on mesure la viscosité de la barbotine par mesure de la viscosité Brookfield™ type RVT à 10 tours par minute et 100 tours par minute.

Les divers essais sont les suivants :

10 Essai n° 15 :

Cet essai est un témoin et ne met en œuvre aucun dispersant.

Les viscosités Brookfield™ obtenues sont égales à 6400 mPa.s à 10 t/min et 870 mPa.s à 100 t/min.

15

Essai n° 16

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre le polymère selon l'invention de l'essai n°1.

20

Les viscosités Brookfield™ obtenues sont égales à 6000 mPa.s à 10 t/min et 800 mPa.s à 100 t/min.

25 Essai n° 17 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre le polymère selon l'invention de l'essai n°4.

30 Les viscosités Brookfield™ obtenues sont égales à 6000 mPa.s à 10 t/min et 800 mPa.s à 100 t/min.

Essai n° 18 :

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre le polymère selon l'invention de l'essai n°2.

5 Les viscosités Brookfield™ obtenues sont égales à 6000 mPa.s à 10 t/min et 800 mPa.s à 100 t/min.

Essai n° 19 :

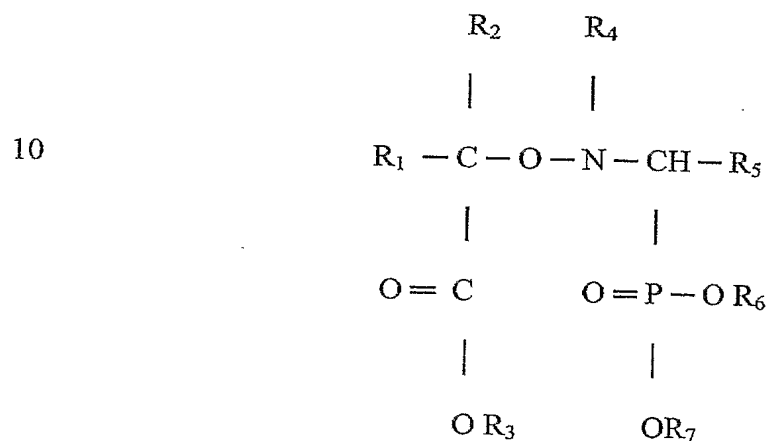
10 Cet essai illustre l'invention et met en œuvre le polymère selon l'invention de l'essai n°3.

Les viscosités Brookfield™ obtenues sont égales à 6000 mPa.s à 10 t/min et 800 mPa.s à 100 t/min.

15 La lecture des résultats des différents essais montre que l'utilisation des polymères dans le domaine de la céramique est possible.

## REVENDICATIONS

- 1 – Utilisation, comme agent dispersant et/ou d'aide au broyage de pigments et/ou de charges minérales en suspension aqueuse, d'un polymère hydrosoluble, caractérisée en ce que ledit polymère hydrosoluble possède une structure contrôlée et est obtenu par un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée mettant en œuvre, en tant qu'amorceur de polymérisation, une alcoxyamine particulière de formule générale (A):



15 dans laquelle :

- $R_1$  et  $R_2$  représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 5,
- $R_3$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, un radical phényle, un cation tel que  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $H_4N^+$ ,  $Bu_3HN^+$  avec Bu = butyle,
- $R_4$  représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, et préférentiellement un radical tertiobutyle,
- $R_5$  représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, et préférentiellement un radical tertiobutyle,
- $R_6$  et  $R_7$  représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, et préférentiellement un radical éthyle.

2 – Utilisation, comme agent dispersant et/ou d'aide au broyage de pigments et/ou de charges minérales en suspension aqueuse, d'un polymère hydrosoluble selon la revendication 1, caractérisée en ce que  $R_1$  et  $R_2$  représentent le radical méthyle et  $R_3$  représente l'atome d'hydrogène.

5

3- Utilisation, comme agent dispersant et/ou d'aide au broyage de pigments et/ou de charges minérales en suspension aqueuse, d'un polymère hydrosoluble selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que ledit polymère est un copolymère hydrosoluble et a une structure de type aléatoire, bloc, peigne, greffée, ou alternée.

10

4 – Utilisation, comme agent dispersant et/ou d'aide au broyage de pigments et/ou de charges minérales en suspension aqueuse, d'un polymère hydrosoluble selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que ledit polymère et/ou copolymère hydrosoluble est obtenu par la polymérisation radicalaire contrôlée de monomères choisis parmi :

15

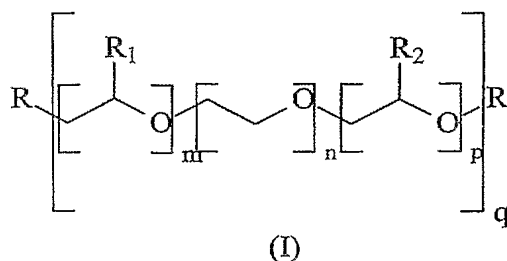
a) au moins un monomère ionique, qui est soit

- i) anionique et à fonction carboxylique ou dicarboxylique ou phosphorique ou phosphonique ou sulfonique ou leur mélange, soit
- ii) cationique, soit
- iii) le mélange de i) et ii)

20

b) et éventuellement au moins un monomère non ionique, le monomère non ionique étant constitué d'au moins un monomère de formule (I) :

25



dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- 5      - n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , et préférentiellement tel que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ,
- 10      -  $R_1$  représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- $R_2$  représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels  
15      que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes  
20      de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),

25

- c) et éventuellement au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide et leurs mélanges, ou bien encore au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et  
30      leurs dérivés, ou encore au moins un monomère organofluoré ou organosililé, ou leurs mélanges,

- d) et éventuellement au moins un monomère réticulant, ou du mélange de plusieurs de ces monomères.

5 5 – Utilisation, comme agent dispersant et/ou d'aide au broyage de pigments et/ou de charges minérales en suspension aqueuse, d'un polymère hydrosoluble selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que ledit polymère et/ou le copolymère hydrosoluble est obtenu par la polymérisation radicalaire contrôlée de monomères choisis plus particulièrement parmi :

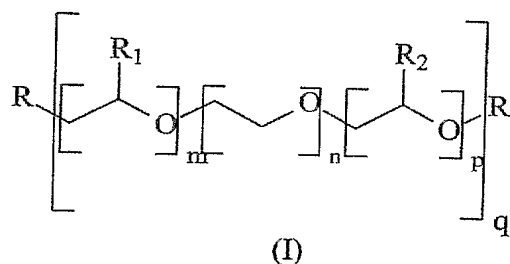
10

a) au moins un monomère ionique qui est soit

- i) anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique à l'état acide ou salifié choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> des acides maléique ou itaconique, ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique à l'état acide ou salifié tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique à l'état acide ou salifié tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique à l'état acide ou salifié tels que l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique à l'état acide ou salifié tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges, soit
- 15
- 20
- 25
- 30
- ii) cationique choisi parmi le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, les esters insaturés tels que

le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou parmi les ammonium quaternaires tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou leurs mélanges, soit  
 iii) le mélange d'au moins un des monomères anioniques précités avec au moins un des monomères cationiques précités

b) et éventuellement au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) :



dans laquelle :

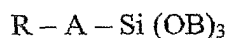
- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , et préférentiellement tel que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ,
- R<sub>1</sub> représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R<sub>2</sub> représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane, α-α' diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers





- $R_3$  représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_{10}$  et  $R_{11}$ , représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  et  $R_9$ , représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- $R_{12}$  représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
- A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

avec formule (IIb)

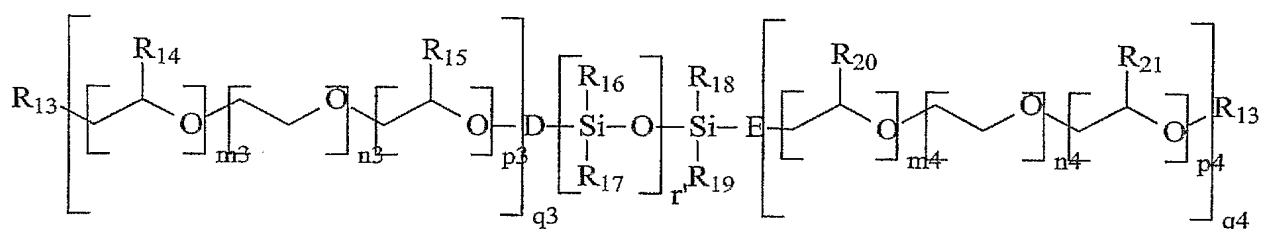


dans laquelle :

- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

- B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

d) et éventuellement au moins un monomère réticulant choisi dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucre, ou choisi parmi les molécules de formule (III) :



(III)

dans laquelle :

- m3, p3, m4 et p4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n3 et n4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q3 et q4 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$  et  $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$ ,
- r' représente un nombre tel que  $1 \leq r' \leq 200$ ,
- R13 représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers

allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

-  $R_{14}$ ,  $R_{15}$ ,  $R_{20}$  et  $R_{21}$ , représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,

5 -  $R_{16}$ ,  $R_{17}$ ,  $R_{18}$  et  $R_{19}$ , représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,

- D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

10 ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

6 - Utilisation comme agent dispersant et/ou d'aide au broyage de pigments et/ou de charges minérales d'un polymère hydrosoluble selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que ledit polymère est constitué, exprimé en poids :

a) de 2 % à 100 % et encore plus particulièrement de 5 % à 100 % d'au moins un monomère ionique, qui est soit

20 i) anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique à l'état acide ou salifié choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en  $C_1$  à  $C_4$  des acides maléique ou itaconique, ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique à l'état acide ou salifié tels que

25 l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique à l'état acide ou salifié tels que l'acide acrylamido-méthylpropane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl

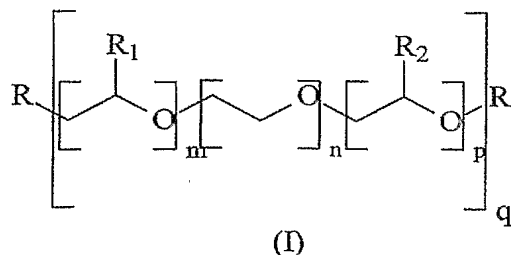
30 sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique à l'état

acide ou salifié tels que l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique à l'état acide ou salifié tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges, soit

ii) cationique choisi parmi le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou parmi les ammonium quaternaires tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou leurs mélanges, soit

iii) le mélange d'au moins un des monomères anioniques précités avec au moins un des monomères cationiques précités

b) de 0 à 98 % et encore plus particulièrement de 0 % à 96 % d'au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) :

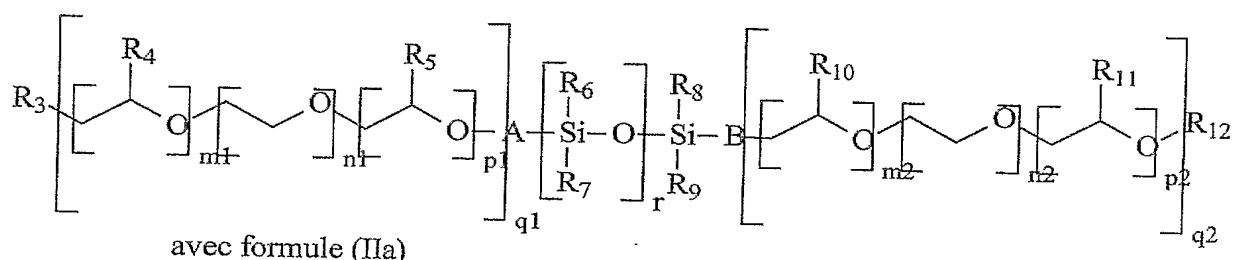


dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,

- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , et préférentiellement tel que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ,
  - $R_1$  représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
  - $R_2$  représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
  - 5 - R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique; méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers
  - 10 allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
  - $R'$  représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant
  - 15 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),

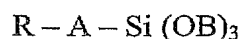
- c) de 0 à 50 % d'au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide et leurs mélanges, ou bien encore d'au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés, ou encore d'au moins un monomère organofluoré ou organosililé choisi de manière préférentielle parmi les molécules de formules (IIa) ou (IIb) :



dans laquelle :

- $m_1$ ,  $p_1$ ,  $m_2$  et  $p_2$  représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- $n_1$  et  $n_2$  représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- $q_1$  et  $q_2$  représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m_1+n_1+p_1)q_1 \leq 150$  et  $0 \leq (m_2+n_2+p_2)q_2 \leq 150$ ,
- $r$  représente un nombre tel que  $1 \leq r \leq 200$ ,
- $R_3$  représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_{10}$  et  $R_{11}$ , représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  et  $R_9$ , représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- $R_{12}$  représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
- A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

avec formule (IIb)



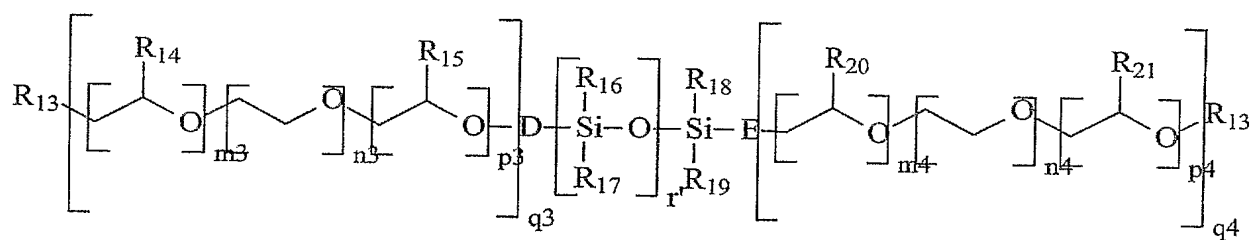
dans laquelle :

- 5
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
  - 10 - A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
  - B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

15

- d) de 0 à 3 % d'au moins un monomère réticulant choisi dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose, ou choisi parmi les molécules de formule (III) :
- 20



(III)

25

dans laquelle :



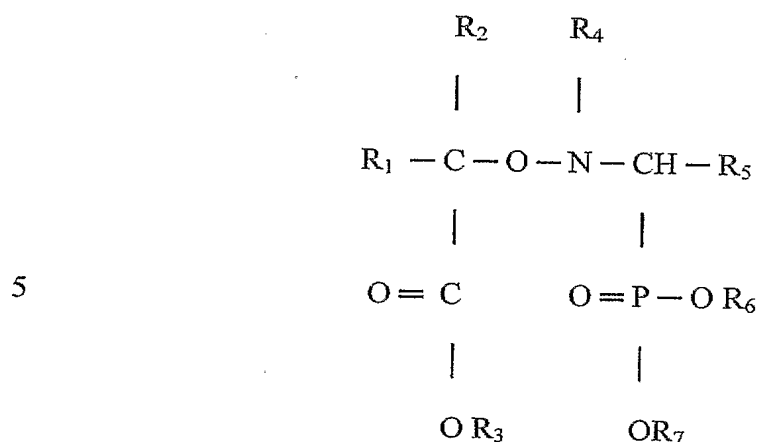
- m3, p3, m4 et p4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n3 et n4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- 5 - q3 et q4 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$  et  $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$ ,
- r' représente un nombre tel que  $1 \leq r' \leq 200$ ,
- R<sub>13</sub> représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au
- 10 groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides
- 15 ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>20</sub> et R<sub>21</sub>, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> et R<sub>19</sub>, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de
- 20 carbone, ou leur mélange,
- D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

25

7 - Agent dispersant de pigments et/ou de charges minérales en suspension aqueuse caractérisé en ce qu'il est un polymère hydrosoluble, possédant une structure contrôlée et obtenu par un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée mettant en œuvre, en

30 tant qu'amorceur de polymérisation, une alcoxyamine particulière de formule générale (A):



dans laquelle :

- 10 -  $R_1$  et  $R_2$  représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 5,
- $R_3$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, un radical phényle, un cation tel que  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $H_4N^+$ ,  $Bu_3HN^+$  avec Bu = butyle,
- 15 -  $R_4$  représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, et préférentiellement un radical tertiobutyle,
- $R_5$  représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, et préférentiellement un radical tertiobutyle,
- 20 -  $R_6$  et  $R_7$  représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, et préférentiellement un radical éthyle.
- 25 8 - Agent dispersant de pigments et/ou de charges minérales en suspension aqueuse selon la revendication 7, caractérisé en ce que  $R_1$  et  $R_2$  représentent le radical méthyle et  $R_3$  représente l'atome d'hydrogène.

9- Agent dispersant de pigments et/ou de charges minérales en suspension aqueuse selon l'une quelconque des revendications 7 ou 8, caractérisé en ce que ledit polymère est un copolymère hydrosoluble et a une structure de type aléatoire, bloc, peigne, greffée, ou alternée.

5

10- Agent dispersant de pigments et/ou de charges minérales en suspension aqueuse selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisé en ce que ledit polymère hydrosoluble est obtenu par la polymérisation radicalaire contrôlée de monomères choisis parmi :

10

a) au moins un monomère ionique qui est soit

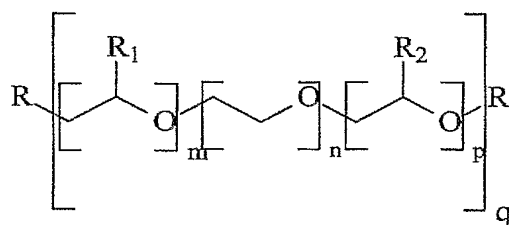
i) anionique et à fonction carboxylique ou dicarboxylique ou phosphorique ou phosphonique ou sulfonique ou leur mélange, soit

ii) cationique, soit

15

iii) le mélange de i) et ii)

b) et éventuellement au moins un monomère non ionique, le monomère non ionique étant constitué d'au moins un monomère de formule (I) :



20

(I)

dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,

25

- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,

- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , et préférentiellement tel que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ,
- $R_1$  représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- $R_2$  représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- 5 - R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers
- 10 allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant
- 15 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),

- 20 c) et éventuellement au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide et leurs mélanges, ou bien encore au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés, ou encore au moins un monomère organofluoré ou organosililé, ou
- 25 leurs mélanges,

- d) et éventuellement au moins un monomère réticulant, ou du mélange de plusieurs de ces monomères.

- 30 11 - Agent dispersant de pigments et/ou de charges minérales en suspension aqueuse selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, caractérisé en ce que ledit polymère

hydrosoluble est obtenu par la polymérisation radicalaire contrôlée de monomères choisis plus particulièrement parmi :

a) au moins un monomère ionique, qui est soit

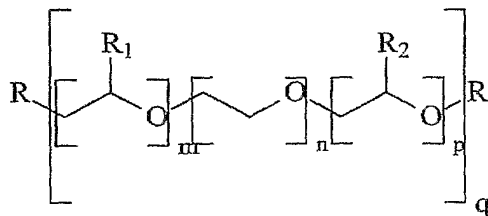
- 5           i) anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique à l'état acide ou salifié choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> des acides maléique ou itaconique, ou choisi parmi les
- 10           monomères à insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique à l'état acide ou salifié tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique à l'état acide ou salifié tels que l'acide
- 15           acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique à l'état acide ou salifié tels que l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène
- 20           glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique à l'état acide ou salifié tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges, soit
- 25           ii) cationique choisi parmi le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou parmi les ammonium quaternaires tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le
- 30           chlorure ou le sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou le

sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou leurs mélanges, soit

iii) le mélange d'au moins un des monomères anioniques précités avec au moins un des monomères cationiques précités

5

b) et éventuellement au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) :



(I)

10

dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , et préférentiellement tel que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ,
- $\text{R}_1$  représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- $\text{R}_2$  représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

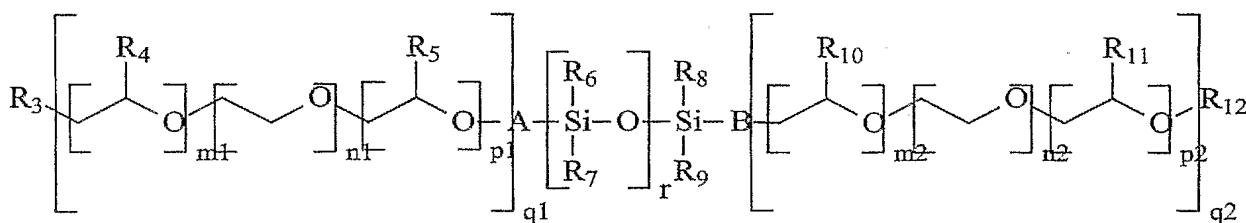
15

20

25

- R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- 5 ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),

- c) et éventuellement au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide et leurs mélanges, ou bien encore au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alpaméthylstyrène et leurs dérivés, ou
- 10 encore au moins un monomère organofluoré ou organosililé choisi de manière préférentielle parmi les molécules de formules (IIa) ou (IIb) :



15 avec formule (IIa)

dans laquelle :

- m1, p1, m2 et p2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- 20 - n1 et n2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q1 et q2 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$  et  $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$ ,
- 25 - r représente un nombre tel que  $1 \leq r \leq 200$ ,

- $R_3$  représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées, 5
- $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_{10}$  et  $R_{11}$ , représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle, 10
- $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  et  $R_9$ , représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- $R_{12}$  représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
- A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone, 15

avec formule (IIb)

20



dans laquelle :

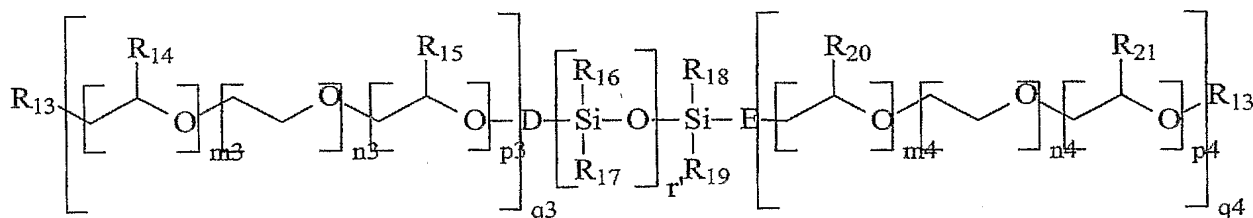
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées, 25
- 30



- A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
  - B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

5

d) et éventuellement au moins un monomère réticulant choisi dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose, ou choisi parmi les molécules de formule (III) :



(III)

15 dans laquelle :

- m3, p3, m4 et p4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n3 et n4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q3 et q4 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$  et  $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$ ,
- r' représente un nombre tel que  $1 \leq r' \leq 200$ ,
- R<sub>13</sub> représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique,

25

25

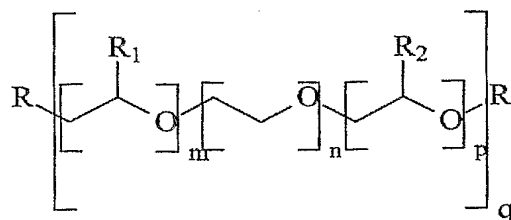
- crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- 5
- $R_{14}$ ,  $R_{15}$ ,  $R_{20}$  et  $R_{21}$ , représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
  - $R_{16}$ ,  $R_{17}$ ,  $R_{18}$  et  $R_{19}$ , représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de
  - 10 carbone, ou leur mélange,
  - D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- ou du mélange de plusieurs de ces monomères,
- 15 12 - Agent dispersant de pigments et/ou de charges minérales selon l'une des revendications 7 à 11, caractérisé en ce que ledit polymère hydrosoluble est constitué, exprimé en poids :
- a) de 2 % à 100 % et encore plus particulièrement de 5 % à 100 % d'au moins un
  - 20 monomère ionique, qui est soit
    - i) anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique à l'état acide ou salifié choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en  $C_1$  à  $C_4$  des
    - 25 acides maléique ou itaconique, ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique à l'état acide ou salifié tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction
    - 30 sulfonique à l'état acide ou salifié tels que l'acide acrylamido-méthylpropane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl

sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique à l'état acide ou salifié tels que l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique à l'état acide ou salifié tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges, soit

ii) cationique choisi parmi le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou parmi les ammonium quaternaires tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou leurs mélanges, soit

iii) le mélange d'au moins un des monomères anioniques précités avec au moins un des monomères cationiques précités

b) de 0 à 98 % et encore plus particulièrement de 0 % à 96 % d'au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) :



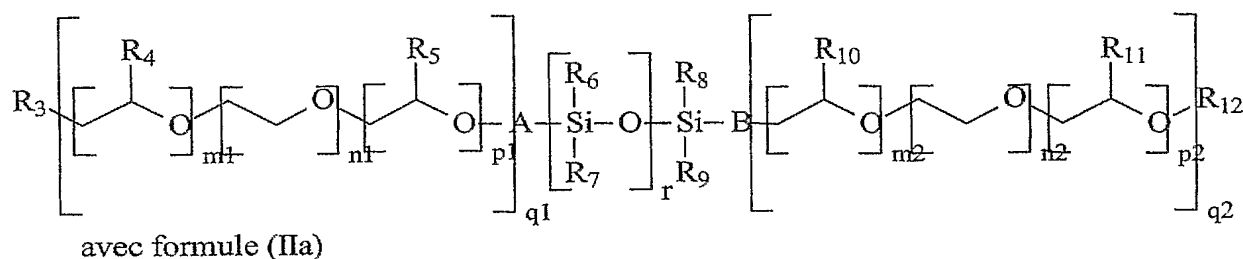
dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,

- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , et préférentiellement tel que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ,
- $R_1$  représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- $R_2$  représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),

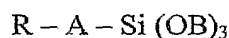
- c) de 0 à 50 % d'au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide et leurs mélanges, ou bien encore d'au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés, ou encore d'au moins un monomère organofluoré ou organosililé choisi de manière préférentielle parmi les molécules de formules (IIa) ou (IIb) :



dans laquelle :

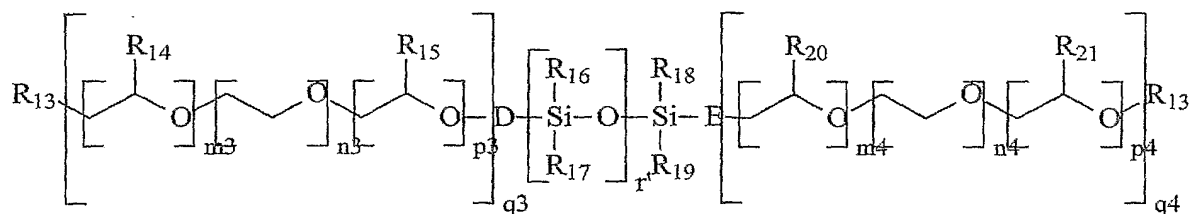
- m1, p1, m2 et p2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n1 et n2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q1 et q2 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$  et  $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$ ,
- r représente un nombre tel que  $1 \leq r \leq 200$ ,
- R<sub>3</sub> représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropénylbenzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub>, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> et R<sub>9</sub>, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- R<sub>12</sub> représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
- A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

avec formule (IIb)



dans laquelle :

- 5           - R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers
- 10           allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- 15           - B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,
- d) de 0 à 3 % d'au moins un monomère réticulant choisi dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le
- 20           méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose, ou choisi parmi les molécules de formule (III) :



(III)

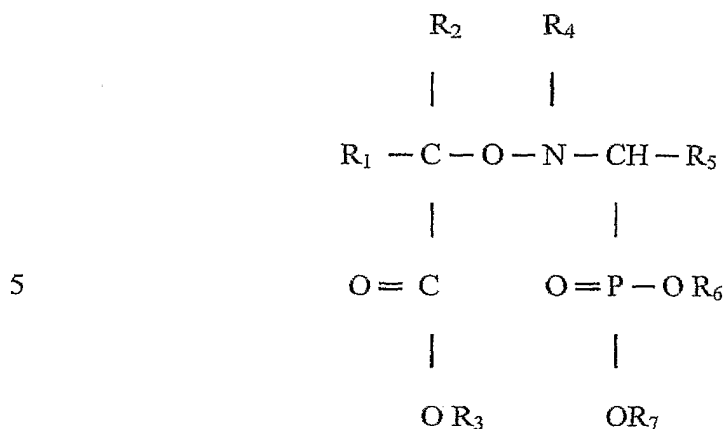
dans laquelle :

- m3, p3, m4 et p4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
  - n3 et n4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
  - q3 et q4 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$  et  $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$ ,
  - r' représente un nombre tel que  $1 \leq r' \leq 200$ ,
  - R<sub>13</sub> représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
  - R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>20</sub> et R<sub>21</sub>, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
  - R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub>, R<sub>18</sub> et R<sub>19</sub>, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
  - D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

25

13 - Agent d'aide au broyage de pigments et/ou de charges minérales en suspension aqueuse caractérisé en ce qu'il est un polymère hydrosoluble, possédant une structure contrôlée et obtenu par un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée mettant en œuvre en tant qu'amorceur de polymérisation, une alcoxyamine particulière de formule générale (A):

30



dans laquelle :

- 10      -  $R_1$  et  $R_2$  représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 5,
- $R_3$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, un radical phényle, un cation tel que  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $H_4N^+$ ,  $Bu_3HN^+$  avec Bu = butyle,
- 15      -  $R_4$  représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, et préférentiellement un radical tertiobutyle,
- $R_5$  représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, et préférentiellement un radical tertiobutyle,
- 20      -  $R_6$  et  $R_7$  représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, et préférentiellement un radical éthyle.
- 25      14 - Agent d'aide au broyage de pigments et/ou de charges minérales en suspension aqueuse selon la revendication 13, caractérisé en ce que  $R_1$  et  $R_2$  représentent le radical méthyle et  $R_3$  représente l'atome d'hydrogène.



15- Agent d'aide au broyage de pigments et/ou de charges minérales en suspension aqueuse selon l'une quelconque des revendications 13 ou 14, caractérisé en ce que ledit polymère est un copolymère hydrosoluble et a une structure de type aléatoire, bloc, peigne, greffée, ou alternée.

5

16 - Agent d'aide au broyage de pigments et/ou de charges minérales en suspension aqueuse selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisé en ce que ledit polymère hydrosoluble est obtenu par la polymérisation radicalaire contrôlée de monomères choisis parmi :

10

a) au moins un monomère ionique, qui est soit

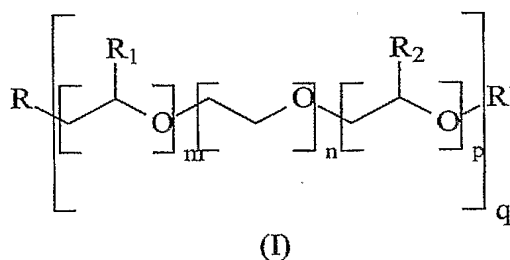
i) anionique et à fonction carboxylique ou dicarboxylique ou phosphorique ou phosphonique ou sulfonique ou leur mélange, soit

ii) cationique, soit

15

iii) le mélange de i) et ii)

b) et éventuellement au moins un monomère non ionique, le monomère non ionique étant constitué d'au moins un monomère de formule (I) :



20

dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,

25

- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,

- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , et préférentiellement tel que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ,
- $R_1$  représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- 5 -  $R_2$  représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels
- 10 que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- $R'$  représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes
- 15 de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),
- 20 c) et éventuellement au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide et leurs mélanges, ou bien encore au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés, ou encore au moins un monomère organofluoré ou organosililé, ou
- 25 leurs mélanges,
- d) et éventuellement au moins un monomère réticulant, ou du mélange de plusieurs de ces monomères.

30

17 - Agent d'aide au broyage de pigments et/ou de charges minérales en suspension

aqueuse selon l'une quelconque des revendications 13 à 16, caractérisé en ce que ledit polymère hydrosoluble est obtenu par la polymérisation radicalaire contrôlée de monomères choisis plus particulièrement parmi :

5 a) au moins un monomère ionique, qui est soit

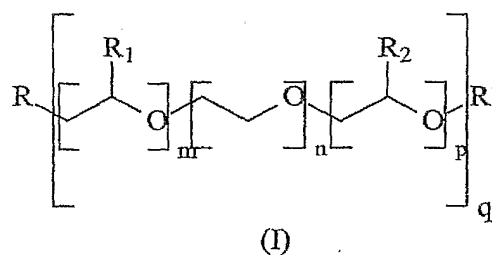
- i) anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique à l'état acide ou salifié choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> des acides maléique ou itaconique, ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique à l'état acide ou salifié tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique à l'état acide ou salifié tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique à l'état acide ou salifié tels que l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique à l'état acide ou salifié tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges, soit
- 25 ii) cationique choisi parmi le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou parmi les ammonium quaternaires tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou le
- 30

sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou leurs mélanges, soit

iii) le mélange d'au moins un des monomères anioniques précités avec au moins un des monomères cationiques précités

5

b) et éventuellement au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) :



10

dans laquelle :

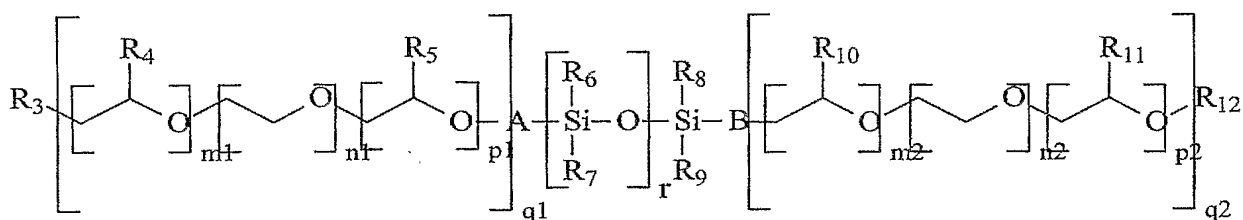
- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , et préférentiellement tel que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ,
- $R_1$  représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- $R_2$  représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acrylurétanne, méthacrylurétanne,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzylurétanne, allylurétanne, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R' représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone, et représente préférentiellement un radical hydrocarboné ayant

20

25

1 à 12 atomes de carbone et très préférentiellement un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),

- 5 c) et éventuellement au moins un monomère du type acrylamide ou méthacrylamide et leurs mélanges, ou bien encore au moins un monomère non hydrosoluble tel que les acrylates ou méthacrylates d'alkyle, les vinyliques tels que l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le styrène, l'alphaméthylstyrène et leurs dérivés, ou encore au moins un monomère organofluoré ou organosililé choisi de manière
- 10 préférentielle parmi les molécules de formules (IIa) ou (IIb) :



avec formule (IIa)

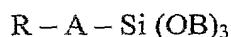
dans laquelle :

- 15 -  $m_1$ ,  $p_1$ ,  $m_2$  et  $p_2$  représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- $n_1$  et  $n_2$  représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- $q_1$  et  $q_2$  représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m_1+n_1+p_1)q_1 \leq 150$  et  $0 \leq (m_2+n_2+p_2)q_2 \leq 150$ ,
- 20 -  $r$  représente un nombre tel que  $1 \leq r \leq 200$ ,
- $R_3$  représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels
- 25 que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-

benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

- 5 -  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_{10}$  et  $R_{11}$ , représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  et  $R_9$ , représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- $R_{12}$  représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
- 10 - A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

avec formule (IIb)



15

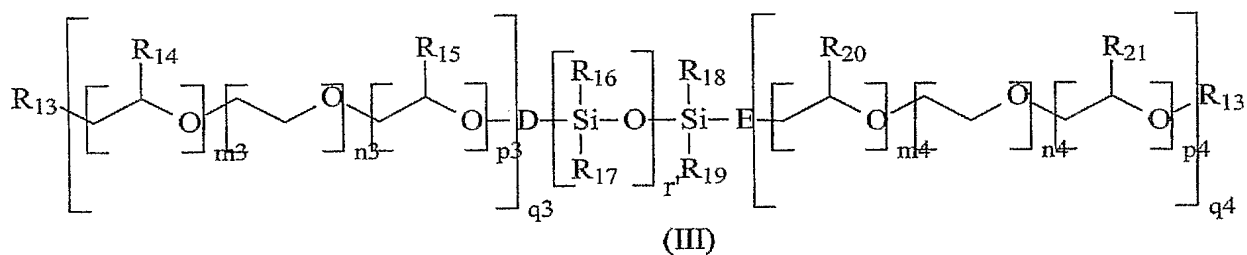
dans laquelle :

- 20 - R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que par exemple les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- 25 - A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

30

ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

- d) et éventuellement au moins un monomère réticulant choisi dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose, ou choisi parmi les molécules de formule (III) :



dans laquelle :

- $m_3$ ,  $p_3$ ,  $m_4$  et  $p_4$  représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- $n_3$  et  $n_4$  représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- $q_3$  et  $q_4$  représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m_3+n_3+p_3)q_3 \leq 150$  et  $0 \leq (m_4+n_4+p_4)q_4 \leq 150$ ,
- $r'$  représente un nombre tel que  $1 \leq r' \leq 200$ ,
- $R_{13}$  représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- $R_{14}$ ,  $R_{15}$ ,  $R_{20}$  et  $R_{21}$ , représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,

- $R_{16}$ ,  $R_{17}$ ,  $R_{18}$  et  $R_{19}$ , représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
  - D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- 5 ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

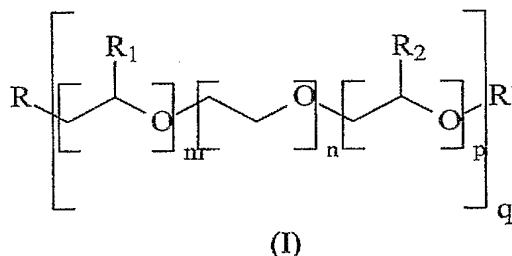
18 - Agent d'aide au broyage de pigments et/ou de charges minérales en suspension aqueuse selon l'une des revendications 13 à 17, caractérisé en ce que ledit polymère  
10 hydrosoluble est constitué, exprimé en poids :

- a) de 2 % à 100 % et encore plus particulièrement de 5 % à 100 % d'au moins un monomère ionique, qui est soit
- i) anionique à insaturation éthylénique et à fonction monocarboxylique à l'état acide ou salifié choisi parmi les monomères à insaturation  
15 éthylénique et à fonction monocarboxylique tels que l'acide acrylique ou méthacrylique ou encore les hémiesters de diacides tels que les monoesters en  $C_1$  à  $C_4$  des acides maléique ou itaconique, ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et fonction dicarboxylique à l'état  
20 acide ou salifié tels que l'acide crotonique, isocrotonique, cinnamique, itaconique, maléique, ou encore les anhydrides d'acides carboxyliques, tels que l'anhydride maléique ou choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction sulfonique à l'état acide ou salifié tels que l'acide acrylamido-méthyl-propane-sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium,  
25 l'acide vinyl sulfonique et l'acide styrène sulfonique ou bien encore choisi parmi les monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphorique à l'état acide ou salifié tels que l'acide vinyl phosphorique, le phosphate de méthacrylate d'éthylène glycol, le phosphate de méthacrylate de propylène glycol, le phosphate d'acrylate d'éthylène glycol, le phosphate d'acrylate de propylène glycol et leurs éthoxylats ou bien encore choisi parmi les  
30 monomères à insaturation éthylénique et à fonction phosphonique à l'état acide ou salifié tels que l'acide vinyl phosphonique, ou leurs mélanges, soit



- ii) cationique choisi parmi le N-[3-(diméthylamino) propyl] acrylamide ou le N-[3-(diméthylamino) propyl] méthacrylamide, les esters insaturés tels que le méthacrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou l'acrylate de N-[2-(diméthylamino) éthyl], ou parmi les ammonium quaternaires tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy) éthyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(acrylamido) propyl] triméthyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de diméthyl diallyl ammonium, le chlorure ou le sulfate de [3-(méthacrylamido) propyl] triméthyl ammonium, ou leurs mélanges, soit
- iii) le mélange d'au moins un des monomères anioniques précités avec au moins un des monomères cationiques précités

- b) de 0 à 98 % et encore plus particulièrement de 0 % à 96 % d'au moins un monomère à insaturation éthylénique non ionique de formule (I) :



dans laquelle :

- m et p représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n représente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- q représente un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , et préférentiellement tel que  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ ,
- R<sub>1</sub> représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R<sub>2</sub> représente l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au

10

ou du mélange de plusieurs monomères de formule (I),

15

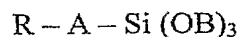


25

- m1, p1, m2 et p2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n1 et n2 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,

- q1 et q2 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$  et  $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$ ,
- r représente un nombre tel que  $1 \leq r \leq 200$ ,
- R<sub>3</sub> représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
- R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>10</sub> et R<sub>11</sub>, représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
- R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> et R<sub>9</sub>, représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
- R<sub>12</sub> représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 40 atomes de carbone,
- A et B sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,

avec formule (IIb)



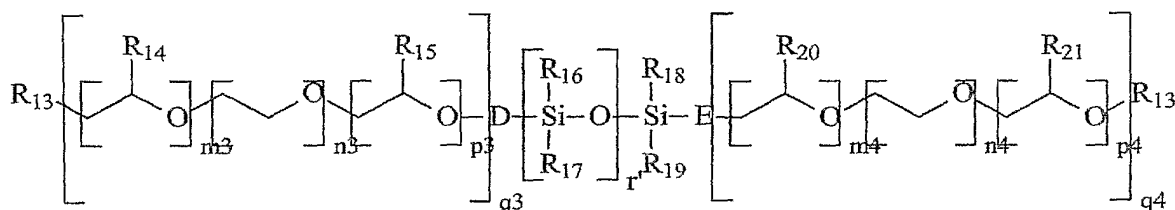
dans laquelle :

- R représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, crotonique, vinylphthalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers

allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,

- A est un groupement éventuellement présent, qui représente alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- 5        - B représente un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,

- d) de 0 à 3 % d'au moins un monomère réticulant choisi dans le groupe constitué par le diméthacrylate d'éthylène glycol, le triméthylolpropanetriacrylate, l'acrylate d'allyle, les maléates d'allyle, le méthylène-bis-acrylamide, le méthylène-bis-méthacrylamide, le tétrallyloxyéthane, les triallylcyanurates, les éthers allyliques obtenus à partir de polyols tels que le pentaérythritol, le sorbitol, le sucrose, ou choisi parmi les molécules de formule (III) :



(III)

dans laquelle :

- m3, p3, m4 et p4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'alkylène inférieur ou égal à 150,
- n3 et n4 représentent un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène inférieur ou égal à 150,
- 20        - q3 et q4 représentent un nombre entier au moins égal à 1 et tel que  $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$  et  $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$ ,
- r' représente un nombre tel que  $1 \leq r' \leq 200$ ,
- R<sub>13</sub> représente un radical contenant une fonction insaturée polymérisable, appartenant préférentiellement au groupe des vinyliques ainsi qu'au
- 25        groupe des esters acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique,

- crotonique, vinylphtalique ainsi qu'au groupe des insaturés uréthannes tels que les acryluréthane, méthacryluréthane,  $\alpha$ - $\alpha'$  diméthyl-isopropényl-benzyluréthane, allyluréthane, de même qu'au groupe des éthers allyliques ou vinyliques substitués ou non, ou encore au groupe des amides ou des imides éthyléniquement insaturées,
  - $R_{14}$ ,  $R_{15}$ ,  $R_{20}$  et  $R_{21}$ , représentent l'hydrogène ou le radical méthyle ou éthyle,
  - $R_{16}$ ,  $R_{17}$ ,  $R_{18}$  et  $R_{19}$ , représentent des groupements linéaires ou ramifiés alkyle, ou aryle, ou alkylaryle, ou arylalkyle ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou leur mélange,
  - D et E sont des groupements éventuellement présents, qui représentent alors un radical hydrocarboné ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou du mélange de plusieurs de ces monomères,
- 15 19 - Procédé de dispersion de pigments et/ou de charges minérales en suspension aqueuse caractérisé en ce qu'on utilise le polymère hydrosoluble selon l'une des revendications 1 à 6.
- 20 20 - Procédé de dispersion de pigments et/ou de charges minérales en suspension aqueuse selon la revendication 19, caractérisé en ce qu'on utilise de 0,05 à 5 % en poids sec dudit polymère, et plus particulièrement en ce qu'on utilise de 0,1 à 3 % en poids sec dudit polymère, par rapport au poids sec de pigments et/ou charges minérales.
- 25 21 - Procédé de dispersion de pigments et/ou de charges minérales selon l'une des revendications 19 ou 20, caractérisé en ce que les pigments et/ou charges minérales sont choisis parmi le carbonate de calcium naturel ou synthétique, les dolomies, le kaolin, le talc, le ciment, le gypse, la chaux, la magnésie, l'oxyde de titane, le blanc satin, le trioxyde d'aluminium ou encore le trihydroxyde d'aluminium, les silices, le mica et le mélange de ces charges entre elles, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou encore les mélanges de carbonate de calcium
- 30

avec le trihydroxyde d'aluminium ou le trioxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane, ou leurs mélanges, et plus particulièrement parmi le carbonate de calcium naturel, le carbonate  
5 de calcium synthétique, et le ciment et très particulièrement parmi le marbre, la calcite, la craie ou leurs mélanges.

22 - Procédé de broyage de pigments et/ou de charges minérales caractérisé en ce qu'on utilise le polymère hydrosoluble selon l'une des revendications 1 à 6.

10

23 - Procédé de broyage de pigments et/ou de charges minérales selon l'une des revendications 21 ou 22, caractérisé en ce qu'on utilise de 0,05 à 5 % en poids sec dudit polymère, et plus particulièrement en ce qu'on utilise de 0,1 à 3 % en poids sec dudit polymère, par rapport au poids sec de pigments et/ou charges minérales.

15

24 - Procédé de broyage de pigments et/ou de charges minérales selon les revendications 22 ou 23 caractérisé en ce que les pigments et/ou charges minérales sont choisis parmi le carbonate de calcium naturel ou synthétique, les dolomies, le kaolin, le talc, le gypse, la chaux, la magnésie, l'oxyde de titane, le blanc satin, le  
20 trioxyde d'aluminium ou encore le trihydroxyde d'aluminium, les silices, le mica et le mélange de ces charges entre elles, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou encore les mélanges de carbonate de calcium avec le trihydroxyde d'aluminium ou le trioxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme  
25 les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane, ou leurs mélanges, et plus particulièrement parmi le carbonate de calcium naturel et le carbonate de calcium synthétique, et très particulièrement parmi le marbre, la calcite, la craie ou leurs mélanges.

30 25 - Dispersion aqueuse de pigments et/ou de charges minérales caractérisée en ce

qu'elle contient le polymère hydrosoluble selon l'une des revendications 1 à 6, et plus particulièrement en ce qu'elle contient de 0,05 à 5 % en poids sec dudit polymère, et plus particulièrement en ce qu'elle contient de 0,1 à 3 % en poids sec dudit polymère, par rapport au poids sec de pigments et/ou charges minérales.

5

26 - Dispersion aqueuse de pigments et/ou de charges minérales selon la revendication 25, caractérisée en ce que les pigments et/ou charges minérales sont choisis parmi le carbonate de calcium naturel ou synthétique, les dolomies, le kaolin, le talc, le ciment, le gypse, la chaux, la magnésie, l'oxyde de titane, le blanc satin, le trioxyde d'aluminium ou encore le trihydroxyde d'aluminium, les silices, le mica et le mélange de ces charges entre elles, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou encore les mélanges de carbonate de calcium avec le trihydroxyde d'aluminium ou le trioxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane, ou leurs mélanges, et plus particulièrement parmi le carbonate de calcium naturel et le carbonate de calcium synthétique, et très particulièrement parmi le marbre, la calcite, la craie ou leurs mélanges.

20 27 - Suspension aqueuse de pigments et/ou de charges minérales broyées caractérisée en ce qu'elle contient le polymère hydrosoluble selon l'une des revendications 1 à 6, et plus particulièrement en ce qu'elle contient de 0,05 à 5 % en poids sec dudit polymère, et plus particulièrement en ce qu'elle contient de 0,1 à 3 % en poids sec dudit polymère, par rapport au poids sec de pigments et/ou charges minérales.

25

28 - Suspension aqueuse de pigments et/ou de charges minérales broyées selon la revendication 27, caractérisée en ce que les pigments et/ou charges minérales sont choisis parmi le carbonate de calcium naturel ou synthétique, les dolomies, le kaolin, le talc, le gypse, la chaux, la magnésie, l'oxyde de titane, le blanc satin, le trioxyde d'aluminium ou encore le trihydroxyde d'aluminium, les silices, le mica et le mélange

30

- de ces charges entre elles, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou encore les mélanges de carbonate de calcium avec le trihydroxyde d'aluminium ou le trioxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme
- 5 les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane, ou leurs mélanges, et plus particulièrement parmi le carbonate de calcium naturel et le carbonate de calcium synthétique, et très particulièrement parmi le marbre, la calcite, la craie ou leurs mélanges.
- 10 29 - Utilisation de dispersions aqueuses de pigments et/ou de charges minérales selon l'une des revendications 25 ou 26 dans les secteurs du papier tels que le couchage et la charge de masse du papier, des peintures aqueuses, du plastique, du ciment, de la céramique et de la détergence.
- 15 30 - Utilisation de suspensions aqueuses de pigments et/ou de charges minérales broyées selon l'une des revendications 27 ou 28 dans les secteurs du papier tels que le couchage et la charge de masse du papier, des peintures aqueuses, du plastique, du ciment, de la céramique et de la détergence.
- 20 31 - Procédé de dispersion de matières minérales dans une formulation papetière, dans une peinture aqueuse, dans un ciment, dans une composition céramique, dans une composition détergente, dans une boue de forage, caractérisé en ce qu'on utilise le polymère hydrosoluble selon l'une des revendications 1 à 6.
- 25
- 32- Utilisation, directe comme agent dispersant, du polymère hydrosoluble mis en œuvre dans le procédé de dispersion de matières minérales dans des formulations papetières, des peintures aqueuses, des ciments, des compositions céramiques, des compositions détergentes, des compositions cosmétiques, et des boues de forage, selon
- 30 la revendication 31.



- 33 - Formulation papetière contenant de 0,01 à 5 % en poids sec du polymère hydrosoluble mis en œuvre selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 et 32.
- 5 34 - Peinture aqueuse contenant de 0,01 à 5 % en poids sec du polymère hydrosoluble mis en œuvre selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 et 32.
- 35 - Composition plastique contenant de 0,01 à 5 % en poids sec du polymère hydrosoluble mis en œuvre selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 et 32.
- 10 36 - Ciment contenant de 0,01 à 5 % en poids sec du polymère hydrosoluble mis en œuvre selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 et 32.
- 37 - Composition céramique contenant de 0,01 à 5 % en poids sec du polymère hydrosoluble mis en œuvre selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 et 32.
- 15 38 - Composition détergente contenant de 0,01 à 5 % en poids sec du polymère hydrosoluble mis en œuvre selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 et 32.
- 39 - Composition cosmétique contenant de 0,01 à 5 % en poids sec du polymère hydrosoluble mis en œuvre selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 et 32.
- 20 40 - Composition de boues de forage contenant de 0,01 à 5 % en poids sec du polymère hydrosoluble mis en œuvre selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 et 32.



## BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235\*03

## DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1../1..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)

BR0130

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

03 15 305

TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

Utilisation de polymères hydrosolubles structurés obtenus par polymérisation radicalaire contrôlée comme dispersant et agent d'aide au broyage de matières minérales.

## LE(S) DEMANDEUR(S) :

COATEX S.A.S.  
35 rue Ampère  
Z.I. Lyon Nord  
69730 GENAY  
FRANCE

## DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :

1 Nom		SUAU
Prénoms		Jean-Marc
Adresse	Rue	Le Perrault
	Code postal et ville	16 9 4 8 0 LUCENAY (FRANCE)
Société d'appartenance (facultatif)		
2 Nom		JACQUEMET
Prénoms		Christian
Adresse	Rue	24 allée Henriette
	Code postal et ville	16 9 0 0 5 LYON (FRANCE)
Société d'appartenance (facultatif)		
3 Nom		KENSICHER
Prénoms		Yves
Adresse	Rue	Le boitier
	Code postal et ville	16 9 6 2 0 THEIZE (FRANCE)
Société d'appartenance (facultatif)		

S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.

DATE ET SIGNATURE(S)

DU (DES) DEMANDEUR(S)

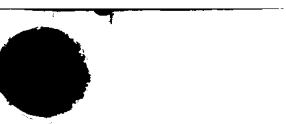
OU DU MANDATAIRE

(Nom et qualité du signataire)

Le 24 décembre 2003

Pour COATEX S.A.S.

Eric HESSANT, Le Mandataire (PG n° 9563)



PCT/FR 04/03330

